

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Mineyuki KUBOTA et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/06153

INTERNATIONAL FILING DATE: September 8, 2000

FOR: PROCESS FOR PRODUCING A HIGH PURITY COMPOUND HAVING OXYGEN AND LUBRICATING OIL

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**

Japan

**APPLICATION NO**

11-257205

**DAY/MONTH/YEAR**

10 September 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/06153.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

100763300031103

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/00153

10-070820

08.09.00

JP00/6153

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月10日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第257205号

出願人

Applicant(s):

出光興産株式会社  
協和油化株式会社

REC'D 27 OCT 2000

WIPO

PCT

ESU

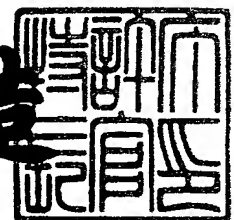
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083184

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 IK2198  
 【提出日】 平成11年 9月10日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 C07C 41/00  
 【発明の名称】 高純度含酸素化合物の製造方法及び潤滑油  
 【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

【氏名】 窪田 峰行

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

【氏名】 鈴木 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

【氏名】 山崎 広隆

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社  
 四日市研究所内

【氏名】 吉元 特行

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社  
 四日市研究所内

【氏名】 小川 明久

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社  
 四日市研究所内

【氏名】 上森 茂

特平 11-257205

【特許出願人】

【識別番号】 000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000162607

【氏名又は名称】 協和油化株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717924

【ブルーフの要否】 不要

【書類名】 明 書

【発明の名称】 高純度含酸素化合物の製造方法及び潤滑油

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルエーテル系化合物、ポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物、環状ポリエーテル系化合物及びカーボネート系化合物よりなる群から選ばれる含酸素化合物の製造方法において、粗ポリビニルエーテル系化合物、粗ポリアルキレングリコール系化合物、粗ポリオールエステル系化合物、粗環状ポリエーテル系化合物及び粗カーボネート系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の含酸素化合物を吸着剤で処理する工程を含むことを特徴とする高純度含酸素化合物の製造方法。

【請求項 2】 ポリビニルエーテル系化合物が、一般式 (I)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1~10 の二価の分岐していてもよい炭化水素基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1~20 の一価の分岐していてもよい炭化水素基、 $m$  はその平均値が 0~10 の数を示し、 $\text{R}^1 \text{O}$  が複数ある場合、複数の  $\text{R}^1 \text{O}$  はたがいに同一でも異なってもよく、また  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $m$  は、構成単位毎に同一でも異なってもよい。)

で表される構成単位を有する化合物である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 吸着剤が、アルミニウム、鉄、チタン、ケイ素及びスズの中から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物、粘土鉱物、活性炭、又はイオン交換樹脂である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 吸着剤が、活性炭、シリカアルミナ、活性白土、ベントナイト、ゼオライト又は活性アルミナである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1~4 のいずれかに記載の製造方法で得られた高純度ポリビニルエーテル系化合物を含有してなる潤滑油。

【請求項6】 請求項1, 3又は4記載の製造方法で得られた高純度のポリアルキレングリコール系化合物, ポリオールエステル系化合物, 環状ポリエーテル系化合物及びカーボネート系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含有してなる潤滑油。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法で得られた体積固有抵抗が $10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上(30℃)の高純度ポリビニルエーテル系化合物を含有してなる潤滑油。

【請求項8】 請求項1, 3又は4記載の製造方法で得られた体積固有抵抗が $10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上(30℃)の高純度ポリアルキレングリコール系化合物, ポリオールエステル系化合物及びカーボネート系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含有してなる潤滑油。

【請求項9】 冷凍機用として用いられる請求項5～8のいずれかに記載の潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高純度ポリビニルエーテル系化合物などの高純度含酸素化合物の製造方法及びこの方法により得られた高純度含酸素化合物を含有する潤滑油に関する。さらに詳しくは、本発明は、潤滑油、特に冷凍機用潤滑油の成分として好適な、体積固有抵抗の高い高純度含酸素化合物を吸着処理により効率よく製造する方法、及びこの方法により得られた高純度含酸素化合物を含有する体積固有抵抗を向上させた潤滑油、特に冷凍機用潤滑油に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、圧縮型冷凍機は、圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機においては、装置の種類にもよるが、一般に、圧縮機内では50℃以上の温度となる一方、冷却器内では-40℃程度の温度となるので、冷媒と潤滑油は、通常この-40℃から50℃の温度範囲で相分離することなく、

この系内を循環することが必要である。もし、冷凍機の運転中に相分離が生じると、装置の寿命や効率に著しい悪影響を及ぼす。例えば、圧縮機部分で冷媒と潤滑油の相分離が生じると、可動部が潤滑不良となって、焼き付きなどを起こして装置の寿命を著しく短くし、一方蒸発器内で相分離が生じると、粘度の高い潤滑油が存在するため熱交換の効率低下をもたらす。

## 【0003】

また、冷凍機用潤滑油は、冷凍機の可動部分を潤滑する目的で用いられることから、潤滑性能も当然重要となる。特に、圧縮機内は高温となるため、潤滑に必要な油膜を保持できる粘度が重要となる。必要とされる粘度は使用する圧縮機の種類、使用条件により異なるが、通常、冷媒と混合する前の潤滑油の粘度（動粘度）は、40℃で5～1000 mm<sup>2</sup>/秒が好ましい。これより粘度が低いと油膜が薄くなり潤滑不良を起こしやすく、高いと熱交換の効率が低下する。

従来、圧縮型冷凍機の冷媒としては、フロン12（ジクロロジフルオロメタン）が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求性能を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、フロン12を含むクロロフルオロカーボン（CFC）は、オゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として水素含有フロン化合物であるハイドロフルオロカーボン（HFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）が注目されるようになってきた。この水素含有フロン化合物、特にフロン134a（1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン）で代表されるハイドロフルオロカーボン（HFC）は、オゾン層を破壊するおそれが少ない上に、従来の冷凍機の構造をほとんど変更することなく、フロン12と代替が可能であるなど、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。さらに、冷凍効率の問題から複数のHFCを混合した冷媒、大気の温暖化の観点から温暖化係数の低い炭酸ガス、炭化水素、エーテル、アンモニア等の冷媒も注目されている。

## 【0004】

圧縮型冷凍機の冷媒として、フロン12の代わりに前記フロン134aなどの水素含有フロン化合物や炭酸ガス等の冷媒が採用されると、潤滑油としては、当

然、このフロン 134a などの水素含有フロン化合物や炭酸ガス等との相溶性に優れ、かつ前記の要求性能を満たしうる潤滑性能に優れたものが要求される。しかし、従来のフロン 12 と共に用いられてきた潤滑油は、フロン 134a などの水素含有フロン化合物や炭酸ガス等との相溶性が良好でないため、これらの化合物に適した新しい潤滑油が必要となる。この場合、特にフロン 12 の代替に際し、装置の構造をほとんど変化させないことが要望されており、潤滑油のために、現装置の構造を大きく変化させることは望ましいことではない。

## 【0005】

このようなハイドロフルオロカーボン冷媒使用圧縮型冷凍機用潤滑油として、例えば含酸素化合物の一種であるポリビニルエーテル系化合物の使用が提案されている（特開平 6-234815 号公報、特開平 9-272886 号公報）。

ところで、電気冷蔵庫や空気調整機などにおいては、モーターとコンプレッサーが一体となっているため、その潤滑油には高い電気絶縁性が要求される。しかしながら、ポリビニルエーテル系化合物などの含酸素化合物は、製造時において、まれに極性物質や金属成分などが混入し、その体積固有抵抗が低下することがある。低下した体積固有抵抗を向上させる手段として、アルカリ洗浄や水洗などの処理方法が知られているが、その効果は必ずしも充分ではない。したがって、ポリビニルエーテル系化合物などの含酸素化合物の体積固有抵抗を向上させる新しい処理方法の開発が望まれていた。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、体積固有抵抗の高い高純度含酸素化合物を効率よく製造する方法、及びこの方法により得られる高純度含酸素化合物を含有する体積固有抵抗を向上させた潤滑油、特に冷凍機用潤滑油を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、含酸素化合物を吸着剤で処理することにより、高い体積固有抵抗をもつ高純度含酸素化合物



が得られ、特に特定の構成単位を有する化合物を主成分として含む粗ポリビニルエーテル系化合物を吸着剤で処理することにより、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上（30℃）の高い体積固有抵抗をもつ高純度ポリビニルエーテル系化合物が得られること、そして、このものを含有する体積固有抵抗を向上させた潤滑油は、特に冷凍機用として好適であることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、ポリビニルエーテル系化合物、ポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物、環状ポリエーテル系化合物及びカーボネート系化合物よりなる群から選ばれる含酸素化合物の製造方法において、粗ポリビニルエーテル系化合物、粗ポリアルキレングリコール系化合物、粗ポリオールエステル系化合物、粗環状ポリエーテル系化合物及び粗カーボネート系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の含酸素化合物を吸着剤で処理する工程を含むことを特徴とする高純度含酸素化合物の製造方法を提供する。更に詳細には、本発明は、

(1) 粗ポリビニルエーテル系化合物、例えば一般式 (I)

【0008】

【化2】



【0009】

(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1~10 の二価の分岐していてもよい炭化水素基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1~20 の一価の分岐していてもよい炭化水素基、 $m$  はその平均値が 0~10 の数を示し、 $\text{R}^1 \text{O}$  が複数ある場合、複数の  $\text{R}^1 \text{O}$  はたがいに同一でも異なってもよく、また  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $m$  は、構成単位毎に同一でも異なってもよい。)

で表される構成単位を有する化合物を含む粗ポリビニルエーテル系化合物を、吸着剤で処理する工程を含むことを特徴とする高純度含酸素化合物（以下、高純度

含酸素化合物 I と称する。) の製造方法、

(2) 粗ポリアルキレングリコール系化合物, 粗ポリオールエステル系化合物, 粗環状ポリエーテル系化合物又は粗カーボネート系化合物を、吸着剤で処理する工程を含むことを特徴とする高純度含酸素化合物 (以下、高純度含酸素化合物 II と称する。) の製造方法、

(3) 上記 (1) の製造方法で得られた高純度ポリビニルエーテル系化合物を含有してなる潤滑油 (以下、潤滑油 I と称する。)

及び (4) 上記 (2) の製造方法で得られた高純度のポリアルキレングリコール系化合物, ポリオールエステル系化合物, 環状ポリエーテル系化合物及びカーボネート系化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなる潤滑油 (以下、潤滑油 II と称する。)

を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の高純度含酸素化合物 I の製造方法においては、粗ポリビニルエーテル系化合物を吸着剤で処理して精製するが、この際、粗ポリビニルエーテル系化合物としては、一般式 (I)

【0011】

【化 3】



【0012】

で表される構成単位を有する化合物を含むものが好ましく用いられる。

上記一般式 (I) において、 $\text{R}^1$  は炭素数 1~10 の二価の分岐してもよい炭化水素基であって、直鎖、分岐状または環状の炭化水素基などが挙げられる。この  $\text{R}^1$  の具体例としては、エチレン基, トリメチレン基, メチルエチレン基, テトラメチレン基, 1,1-ジメチルエチレン基, 1,2-ジメチルエチレン基などが

挙げられるが、これらの中で炭素数 2 及び 3 のアルキレン基が特に好適である。  
 なお、一般式 (I) において、 $m$  は  $R^1$  O の繰返し数を示し、その平均値が 0  
 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5 の範囲の数である。構成単位中に  $R^1$  O が複数ある場  
 合には、複数の  $R^1$  O は同一であってもよく、異なってもよい。

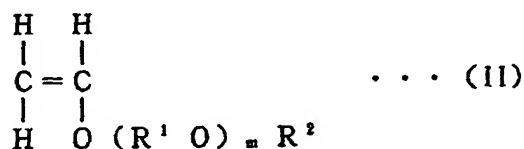
一方、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 20 の一価の分岐してもよい炭化水素基であって、直  
 鎖、分岐状または環状の炭化水素基などが挙げられる。この  $R^2$  の具体例として  
 は、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イ  
 ソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘ  
 キシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基な  
 どのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキ  
 シル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシ  
 クロアルキル基などが挙げられる。

また上記  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $m$  は、構成単位毎に同一でも異なってもよい。す  
 なわち、一般式 (I) で表される構成単位は一種含まれていてもよく、二種以上  
 含まれていてもよい。

本発明において用いられる粗ポリビニルエーテル系化合物は、対応するビニル  
 エーテル系モノマーを単独重合又は共重合させることにより製造することができる。  
 すなわち、一般式 (II)

【0013】

【化 4】



【0014】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $m$  は前記と同じである。)

で表されるビニルエーテル系モノマーの一種又は二種以上を重合させることによ  
 り、製造することができる。

上記一般式 (II) で表されるビニルエーテル系モノマーの例としては、ビニル

メチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル-n-プロピルエーテル；ビニルイソプロピルエーテル；ビニル-n-ブチルエーテル；ビニルイソブチルエーテル；ビニル-sec-ブチルエーテル；ビニル-tert-ブチルエーテル；ビニル-n-ペンチルエーテル；ビニル-n-ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエチルエーテル；ビニル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1, 4-ジメチル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1, 4, 7-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-4-メトキシフェニルエーテルなどが挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

【0015】

上記ビニルエーテル系モノマーを重合する方法としては、公知の方法、例えば村橋俊介・井本稔・谷久他編集「合成高分子III（朝倉書店）」記載の方法によるラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などが挙げられるが、以下に説明する方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、アルコール類、水、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。ブレンステッド酸類としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素及びその錯体類が好適である。また、有機金属化合物類としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0016】

これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は、任意のものを選択することができる

ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものが結合する。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものが結合する。

一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなる。このヘミアセタールのカルボン酸エステルを酸の存在下で加水分解するとアルデヒドになる。

【0017】

上記一般式 (II) で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、通常  $-80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  の間で開始することができ、好ましくは  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲の温度で好適に行うことができる。重合反応は、反応開始後 10 秒から 10 時間程度で終了する。

この重合反応における分子量の調節については、上記一般式 (II) で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、該アルコール類、水、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記ブレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

この重合反応は、溶媒を使用しないで行うことができるが、反応条件下に不活性な溶媒を使用することができる。この溶媒の種類については特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。

【0018】

この反応により得られた重合物中には、通常不飽和結合、アセタール及びアル

デヒドが存在するために、公知の方法により、これらを飽和結合及びエーテルに変換する処理を行うのが好ましい。

このようにして得られた粗ポリビニルエーテル系化合物は、重量平均分子量が150~3000、特に200~2000の範囲にあるものが好適である。

粗ポリビニルエーテル系化合物とは、ポリビニルエーテル系化合物および不純物（例えば、金属化合物や極性物質等）を含み、その体積固有抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満（30℃）であるものを意味する。

本発明においては、前記の粗ポリビニルエーテル系化合物を、吸着剤により精製処理する。この際、使用する吸着剤としては、例えばアルミニウム、鉄、チタン、ケイ素、スズなどの中から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物、粘土鉱物、活性炭及びイオン交換樹脂などを好ましく用いることができるが、これらの中で、活性炭、シリカアルミナ、活性白土、ペントナイト、ゼオライト及び活性アルミナが、効果の点から好適である。この吸着剤は一種用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

#### 【0019】

吸着剤による処理方法としては、粗ポリビニルエーテル系化合物と、その0.1~25重量%程度、好ましくは0.5~10重量%の吸着剤とを通常0~100℃、好ましくは10~70℃の温度において接触させる方法を用いることができる。この際、必要に応じ、溶媒の存在下に処理を行ってもよい。この溶媒としては、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソノナン、トルエン、キシレンなどの炭化水素化合物のような無極性溶媒が好ましい。

処理時間は処理温度、溶媒の有無、吸着剤の種類や量などにより左右され、一概に定めることはできないが、通常10分~10時間、好ましくは30分~5時間の範囲である。また、この処理は必要に応じ、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

このような吸着剤による精製処理によって、体積固有抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上（30℃）の高純度ポリビニルエーテル系化合物を得ることができる。

一方、本発明の高純度含酸素化合物IIの製造方法においては、粗ポリアルキレングリコール系化合物、粗ポリオールエステル系化合物、粗環状ポリエーテル系

化合物又は粗カーボネート系化合物を、吸着剤で処理して精製する。

粗ポリアルキレングリコール系化合物、粗ポリオールエステル系化合物、粗環状ポリエーテル系化合物又は粗カーボネート系化合物とは、ポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物、環状ポリエーテル系化合物又はカーボネート系化合物および不純物（例えば、金属化合物や極性物質等）を含み、その体積固有抵抗が  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  未満（ $30^\circ\text{C}$ ）であるものを意味する。

粗ポリアルキレングリコール系化合物、粗ポリオールエステル系化合物、粗環状ポリエーテル系化合物又は粗カーボネート系化合物を吸着剤で処理することにより、その体積固有抵抗が  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上（ $30^\circ\text{C}$ ）のポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物、環状ポリエーテル系化合物又はカーボネート系化合物を得ることができる。

この製造方法において使用する吸着剤の種類及び吸着剤による処理方法については、前記高純度含酸素化合物 I の製造方法において説明したのと同様である。

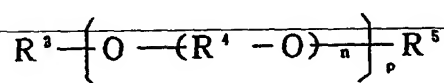
#### 【0020】

本発明の潤滑油 I は、前記のようにして精製処理された高純度ポリビニルエーテル系化合物を主成分とするものであり、一方、潤滑油 II は、前記のようにして精製処理された高純度のポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物、環状ポリエーテル系化合物及びカーボネート系化合物の中から選ばれた少なくとも一種を主成分とするものであって、これらの潤滑油 I 及び II は、特に冷凍機用として好適である。

ここでポリアルキレングリコール系化合物としては、一般式

#### 【0021】

【化 5】



#### 【0022】

（式中、 $\text{R}^3$  は 1～6 価のアルコール残基を示し、 $\text{R}^4$  は炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、 $\text{R}^5$  は水素または炭素数 1～10 のアルキル基またはアシル基を

示す。また、 $n$  は 1~80、 $p$  は 1~6 を示す。)

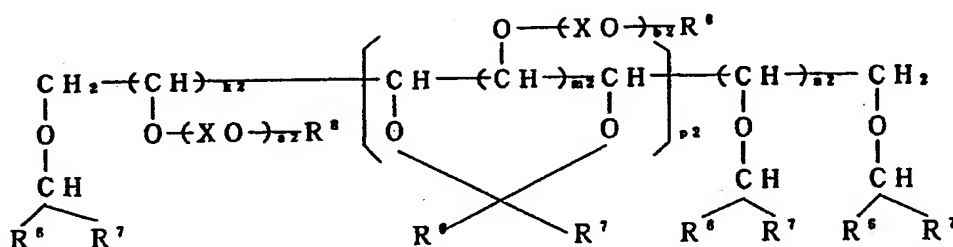
で表される化合物を挙げるができる。

ポリオールエステル系化合物としては、2価~4価のアルコール、具体的には、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールと炭素数 2~18 の直鎖又は分岐カルボン酸のエステルなどがある。

環状ポリエーテル系化合物としては、一般式

【0023】

【化6】



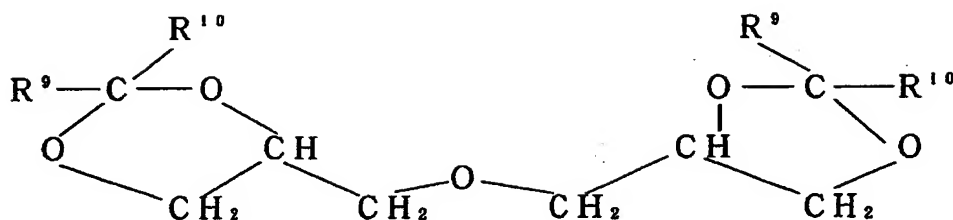
【0024】

(式中、 $R^6$  は水素原子または炭素数 1~21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、 $R^7$  は  $R^6$  が水素原子の場合は炭素数 3~21 の分岐アルキル基を示し、 $R^6$  が炭素数 1~21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基の場合は炭素数 1~21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。あるいは  $R^6$ 、 $R^7$  は一緒になって炭素数 2~13 のアルキレン基を形成する。 $R^6$ 、 $R^7$  の各組は同一でも異なってもよい。 $R^8$  は水素原子または炭素数 1~8 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。 $X$  は炭素数 2~4 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示す。 $k_2$  は 0~4、 $n_2$  は 0~3、 $p_2$  は 0~2、 $m_2$  は 0 もしくは 1 であって  $k_2 + (m_2 + 2)p_2 + n_2 = 4$  を満たす数である。 $a_2$ 、 $b_2$  は 0~20 で  $0 < a_2$ 、 $k_2 + b_2 m_2 p_2 \leq 20$  を満たす数である。 $k_2$  個および  $n_2$  個のポリオキシアルキレンオキシメチレン基と  $p_2$  個の環状アセタール類 (アセタールもしくはケタール) ユニットの配列はランダムでもブロックでもよい) で表される多価エーテルアルコールのアルキレンオキサイド付加誘導体、あるいは一般式



【0025】

【化7】



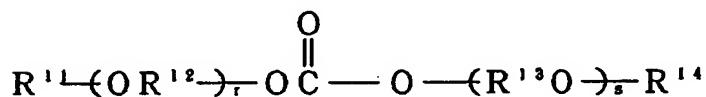
【0026】

(式中、 $R^9$  は水素原子を示し、その場合、 $R^{10}$  は炭素数 3～21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。あるいは  $R^9$  はメチル基を示し、その場合、 $R^{10}$  は炭素数 3～21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。または  $R^9$  は炭素数 2～21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示し、その場合、 $R^{10}$  は炭素数 2～21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。) で表される環状アセタール類を挙げる事ができる。

カーボネート系化合物としては、一般式

【0027】

【化8】



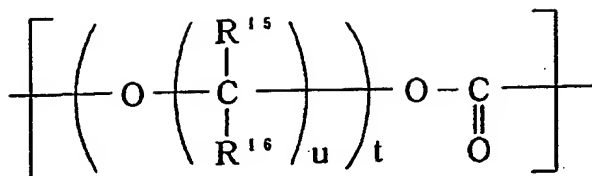
【0028】

(式中  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  はそれぞれ炭素数 1～20 の一価の炭化水素基、 $R^{12}$ ,  $R^{13}$  はそれぞれ炭素数 1～10 のアルキレン基、 $r$ ,  $s$  はそれぞれ 1～100 の整数を示す。) で表される化合物、あるいは

一般式

【0029】

【化9】



【0030】

(式中 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアリールアルキル基あるいは炭素数2～6のアルコキシアルキル基を示す。 $u$ は2～10の整数を示し、 $t$ は1～100の整数を示す。)で表される構成単位を有する化合物を挙げることができる。

【0031】

冷凍機用として用いる場合、冷媒と混合する前の潤滑油の動粘度は、40℃で5～1000 $\text{mm}^2/\text{秒}$ が好ましく、特に5～200 $\text{mm}^2/\text{秒}$ が好ましい。なお、上記動粘度範囲外のポリマーでも、他の動粘度のポリマーと混合することで、上記動粘度範囲内に粘度調整することも可能である。

また、冷媒としてはオゾン層を破壊するおそれの少ないハイドロフルオロカーボン(HFC)が好適に使用され、特に冷凍効率を向上させた複数のHFCを混合した冷媒が好ましい。さらには大気の温暖化の観点から温暖化係数の低い炭酸ガス、炭化水素、エーテル、アンモニア等も好適に使用され得る。

本発明の潤滑油Iは、上記の高純度ポリビニルエーテル系化合物を単独で用いてもよく、また二種以上組み合わせて用いてもよい。更に、他の潤滑油と混合して用いることもできる。

一方、本発明の潤滑油IIは、上記高純度のポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物、環状ポリエーテル系化合物及びカーボネート系化合物を、それぞれ一種用いてもよく、またこれらの化合物の中から二種以上を適当に選び組み合わせて用いてもよい。さらに、他の潤滑油、例えば鉱油、アルキルベンゼン、ポリアルファオレフィンなどと混合して用いることもできる。

また、本発明の潤滑油I、IIには、従来の潤滑油に使用されている各種添加剤、例えば耐荷重添加剤、塩素捕捉剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤、清

浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤などを所望に応じて添加することができる。

## 【0032】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

## 触媒調製例 1

SUS-316L製2リットル容オートクレーブに、ニッケル珪藻土触媒（日揮化学社製、商品名N113）12g及びイソオクタン300gを仕込んだ。オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、水素圧を $30\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ として昇温し、 $140^\circ\text{C}$ で30分間保持後、室温まで冷却した。オートクレーブ内を窒素置換したのち、オートクレーブにアセトアルデヒドジエチルアセタール20gを加え、再び窒素置換し、次いで水素置換後、水素圧を $30\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ として昇温した。 $130^\circ\text{C}$ で30分間保持後、室温まで冷却した。昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、アセトアルデヒドジエチルアセタールが反応することにより、水素圧力の減少が認められた。圧力が減少し、 $30\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 以下となった場合は水素を足し、 $30\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ とした。室温まで冷却後脱圧し、次いで、オートクレーブ内を窒素置換したのち、脱圧した。

## 【0033】

## 実施例 1

## (1) 粗ポリビニルエーテル系化合物の製造

1リットル容ガラス製セパラブルフラスコに、トルエン148.2g、エタノール27.38g ( $5.94 \times 10^{-1}$ モル)、イソブタノール4.90g ( $6.6 \times 10^{-2}$ モル)及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.260gを仕込んだ。次いで、エチルビニルエーテル465.83g (6.460モル)及びイソブチルビニルエーテル71.89g ( $7.18 \times 10^{-1}$ モル)の混合物を5時間かけて加えた。反応により発熱があるため、フラスコを氷水浴につけ反応液を $25^\circ\text{C}$ に保持した。

その後、反応液を2リットル洗浄槽に移し、3重量%水酸化ナトリウム水溶液

200ミリリットルで2回、次いで蒸留水200ミリリットルで3回洗浄したのち、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒及び軽質分を除去し、粗製物550.0 gを得た。

## 【0034】

次に、触媒調製例1と同様にして調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、上記粗製物400 gを入れた。オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、水素圧を $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ とし昇温した。140℃で2時間保持したのち、室温まで冷却した。昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、反応の進行により水素圧力の減少が認められた。水素圧力が減少した場合、適時水素を加えオートクレーブ内を $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ とした。

オートクレーブ内を窒素置換したのち、脱圧し、反応液を回収してイソオクタン100 gを加え、ろ過して触媒を取り除いた。ろ液をロータリーエバポレーターで減圧下に処理して溶媒及び軽質分を除去した。収量は362 gであった。

このようにして得られた粗ポリビニルエーテル系化合物は、下記の構成単位(I-a) / (I-b) モル比が9/1のものであり、40℃での動粘度が $68.86 \text{ mm}^2/\text{秒}$ 、100℃での動粘度が $8.26 \text{ mm}^2/\text{秒}$ 、30℃における体積固有抵抗が $3.26 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

## 【0035】

## 【化10】

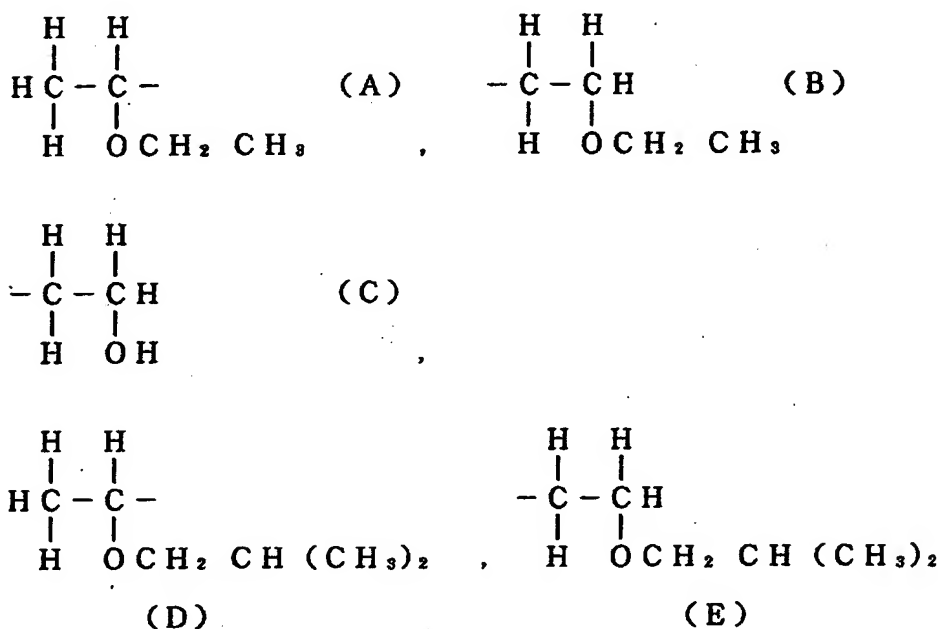


## 【0036】

さらに、NMR分析及びIR分析の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)又は(D)で、もう一方は大部分が(B)又は(E)であり、かつ5重量%以下の(C)が含まれていた。

【0037】

【化11】



【0038】

## (2) 粗ポリビニルエーテル系化合物の精製

上記(1)で得られた粗ポリビニルエーテル系化合物150gをイソノナン300gに溶解し、50℃に加熱した。この溶液を攪拌しながら、これにシリカアルミナHA(触媒化成工業社製)4.5gを加え、窒素雰囲気下、50℃で1時間加熱攪拌した。

次いで、メンブランフィルターを用いてシリカアルミナをろ過により除去したのち、エバポレーターを用いて、母液から溶媒を留去した。

このようにして得られた精製ポリビニルエーテル系化合物の30℃における体積固有抵抗は $1.87 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

なお、体積固有抵抗は、以下に示す要領で測定した。

<体積固有抵抗の測定>

試料を減圧下 (0.3~0.8 mmHg) 100℃で1時間乾燥させた後、30℃の恒温槽中の体積固有抵抗測定用の液体セルに封入した。40分間30℃の恒温槽に保持した後、アドバンテスト社製R8340超絶縁計を用い、印加電圧250Vで測定した。

## 【0039】

## 実施例2

実施例1(1)と同様にして製造した構成単位(I-a)/(I-b)モル比が9/1の粗ポリビニルエーテル系化合物(30℃における体積固有抵抗 $1.30 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ )150gをイソノナン300gに溶解した。この溶液を攪拌しながら、これにシリカアルミナHA(触媒化成工業社製)4.5gを加え、窒素雰囲気下、15℃で1時間攪拌した。

次いで、メンブランフィルターを用いてシリカアルミナをろ過により除去したのち、エバポレーターを用いて、母液から溶媒を留去した。

このようにして得られた精製ポリビニルエーテル系化合物の30℃における体積固有抵抗は $8.33 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった

## 実施例3

実施例1において、イソノナンの代わりにヘキサンを用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

## 【0040】

## 実施例4

実施例1において、イソノナンの代わりにトルエンを用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

## 実施例5

実施例1(1)と同様にして製造した構成単位(I-a)/(I-b)モル比が9/1の粗ポリビニルエーテル系化合物(30℃における体積固有抵抗 $1.10 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ )150gをトルエン150gに溶解した。この溶液を攪拌しながら、これにシリカアルミナHA(触媒化成工業社製)1.5gを加え、窒素雰囲気下、15℃で1時間攪拌した。

次いで、メンブランフィルターを用いてシリカアルミナをろ過により除去し

たのち、エバポレーターを用いて、母液から溶媒を留去した。

このようにして得られた精製ポリビニルエーテル系化合物の30℃における体積固有抵抗は $1.57 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった

【0041】

#### 実施例 6

実施例 1 (1) と同様にして製造した構成単位 (I-a) / (I-b) モル比が9/1の粗ポリビニルエーテル系化合物 (30℃における体積固有抵抗 $1.65 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 150 g を無溶媒で50℃に加熱した。これを攪拌しながら、シリカーアルミナHA (触媒化成工業社製) 4.5 g を加え、窒素雰囲気下、50℃で1時間加熱攪拌した。

次いで、メンブランフィルターを用いてシリカーアルミナをろ過により除去した。

このようにして得られた精製ポリビニルエーテル系化合物の30℃における体積固有抵抗は $3.33 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった

#### 実施例 7 ~ 12

実施例 1 において、シリカーアルミナHAの代わりに、第1表-1に示す吸着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして実施した。結果を第1表-2に示す。

【0042】

#### 実施例 13

##### (1) 粗ポリビニルエーテル系化合物の製造

1リットル容ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン125 g, イソブタノール59.42 g ( $8.02 \times 10^{-1}$ モル) 及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.316 g を仕込んだ。次いで、エチルビニルエーテル438.58 g (6.082モル) 及びイソブチルビニルエーテル71.99 g ( $7.19 \times 10^{-1}$ モル) の混合物を5時間かけて加えた。反応により発熱があるため、フラスコを氷水浴につけ反応液を45℃に保持した。

その後、反応液を2リットル洗浄槽に移し、3重量%水酸化ナトリウム水溶液200ミリリットルで2回、次いで蒸留水200ミリリットルで3回洗浄したのち、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒及び軽質分を除去し、粗製

物 534.1 g を得た。

【0043】

次に触媒調製例 1 と同様にして調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、上記粗製物 400 g を入れた。オートクレーブ内を窒素置換、次いで水素置換したのち、水素圧を  $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  とし昇温した。140℃で2時間保持したのち、室温まで冷却した。昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、反応の進行により水素圧力の減少が認められた。水素圧力が減少した場合、適時水素を加えオートクレーブ内を  $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  とした。

オートクレーブ内を窒素置換したのち、脱圧し、反応液を回収してイソオクタン 100 g を加え、ろ過して触媒をとり除いた。ろ液をロータリーエバポレータで減圧下に処理して溶媒及び軽質分を除去した。収量は 359 g であった。

このようにして得られた粗ポリビニルエーテル系化合物は、構成単位 (I-a) / (I-b) モル比が 8/2 のものであり、40℃での動粘度が  $32.54 \text{ mm}^2/\text{sec}$ 、100℃での動粘度が  $5.14 \text{ mm}^2/\text{sec}$ 、30℃における体積固有抵抗が  $1.32 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0044】

さらに、NMR 分析及び IR 分析の結果、ポリマーの末端構造の一方が (A) 又は (D) で、もう一方は大部分が (B) 又は (E) であり、かつ 5 重量% 以下の (C) が含まれていた。

(2) 粗ポリビニルエーテル系化合物の精製

上記 (1) で得られた粗ポリビニルエーテル系化合物を、実施例 1 (2) と同様にして精製した。

得られた精製ポリビニルエーテル系化合物の 30℃における体積固有抵抗は  $1.28 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0045】

実施例 14

(1) 粗ポリビニルエーテル系化合物の製造

1 リットル容ガラス製セパラブルフラスコに、トルエン 125 g、イソブタノ



ール 60.65 g ( $8.18 \times 10^{-1}$  モル) 及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.322 g を仕込んだ。次いで、エチルビニルエーテル 370.66 g (5.140 モル) 及びイソブチルビニルエーテル 138.70 g (1.385 モル) の混合物を 5 時間かけて加えた。反応により発熱があるため、フラスコを氷水浴につけ反応液を 45℃ に保持した。

その後、反応液を 2 リットル洗浄槽に移し、3 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 200 ミリリットルで 2 回、次いで蒸留水 200 ミリリットルで 3 回洗浄したのち、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒及び軽質分を除去し、粗製物 528.4 g を得た。

#### 【0046】

次に触媒調製例 1 と同様にして調製した触媒入りオートクレーブを解放し、液層をデカンテーションで除去したのち、上記粗製物 400 g を入れた。オートクレーブ内を窒素置換、次いで水素置換したのち、水素圧を  $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  とし昇温した。140℃ で 2 時間保持したのち、室温まで冷却した。昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、反応の進行により水素圧力の減少が認められた。水素圧力が減少した場合、適時水素を加えオートクレーブ内を  $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  とした。

オートクレーブ内を窒素置換したのち、脱圧し、反応液を回収してイソオクタン 100 g を加え、ろ過して触媒をとり除いた。ろ液をロータリーエバポレーターで減圧下に処理して溶媒及び軽質分を除去した。収量は 358 g であった。

#### 【0047】

このようにして得られた粗ポリビニルエーテル系化合物は、構成単位 (I-a) / (I-b) モル比が 7/3 のものであり、40℃ での動粘度が  $29.65 \text{ mm}^2/\text{秒}$ 、100℃ での動粘度が  $4.77 \text{ mm}^2/\text{秒}$ 、30℃ における体積固有抵抗が  $5.60 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

さらに、NMR 分析及び IR 分析の結果、ポリマーの末端構造の一方が (A) 又は (D) で、もう一方は大部分が (B) 又は (E) であり、かつ 5 重量% 以下の (C) が含まれていた。

#### (2) 粗ポリビニルエーテル系化合物の精製

上記(1)で得られた粗ポリビニルエーテル系化合物を、実施例1(2)と同様にして精製した。

得られた精製ポリビニルエーテル系化合物の30℃における体積固有抵抗は $2.46 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0048】

#### 実施例15

##### (1) 粗ポリビニルエーテル系化合物の製造

滴下ロート、冷却管及び攪拌機を取り付けた1000ミリリットルガラス製フラスコにトルエン200g、アセトアルデヒドジメトキシエチルアセタール42.6gおよび三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.90gを入れた。滴下ロートにメトキシエチルビニルエーテル224gを入れ50分で滴下した。反応熱により、反応液の温度が上昇するが、氷水浴で冷却しながら約25℃に保った。滴下終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、クロロホルム400ミリリットルを加え、5重量%水酸化ナトリウム水溶液200ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水300ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバポレーターを用い減圧下溶媒及び未反応原料を除去し粗製品258gを得た。その粗製品の40℃での動粘度は $33.3 \text{ mm}^2/\text{秒}$ であった。

【0049】

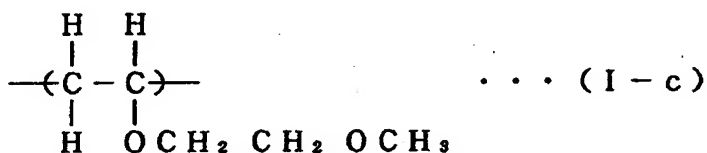
SUS-316L製2リットルオートクレーブに粗製品220g、ヘキサン600g、ラネーニッケル11.0g、ゼオライト11.0gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 $20 \text{ kg/cm}^2$ とし、約30秒間攪拌したのち脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 $20 \text{ kg/cm}^2$ とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。この操作をさらに一回行った後、水素圧 $50 \text{ kg/cm}^2$ としながら、30分で130℃に昇温した。130℃で2時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起こり、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を $60 \text{ kg/cm}^2$ として反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。1時間静置し触媒を沈降させ反応液をデカンテーションで分離した。触媒をヘキサン60ミリリットルで2回洗浄し洗浄液は反応液と合わせ、ろ紙を用いてろ過を

行った。ロータリーエバポレーターを用い減圧下、ヘキサンを除去し、クロロホルム 400 ミリリットルを加えたのち、洗浄槽に移し、5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 200 ミリリットルで 3 回洗浄、次いで蒸留水 300 ミリリットルで 5 回洗浄した。ロータリーエバポレーターを用い減圧下、溶媒、水分等を除去した。収量は 188 g であった。

このようにして得られた粗ポリビニルエーテル系化合物は、構成単位 (I-c)

【0050】

【化 12】



【0051】

を有するものであり、40℃での動粘度が 30.4 mm<sup>2</sup>/秒、100℃での動粘度が 6.29 mm<sup>2</sup>/秒、30℃における体積固有抵抗が 2.50 × 10<sup>12</sup> Ω・cm であった。

## (2) 粗ポリビニルエーテル系化合物の精製

上記 (1) で得られた粗ポリビニルエーテル系化合物を、実施例 1 (2) と同様にして精製した。

得られた精製ポリビニルエーテル系化合物の 30℃における体積固有抵抗は 1.50 × 10<sup>14</sup> Ω・cm であった。

これら実施例 1 ~ 15 の結果を、まとめて第 1 表に示す。

【0052】

【表 1】

第 1 表-1

		ポリビニルエーテル系化合物		吸着剤の種類
		構成単位	モル比	
実 施 例	1	(I-a)/(I-b)	9 / 1	シリカーアルミナ H A
	2	(I-a)/(I-b)	9 / 1	シリカーアルミナ H A
	3	(I-a)/(I-b)	9 / 1	シリカーアルミナ H A
	4	(I-a)/(I-b)	9 / 1	シリカーアルミナ H A
	5	(I-a)/(I-b)	9 / 1	シリカーアルミナ H A
	6	(I-a)/(I-b)	9 / 1	シリカーアルミナ H A
	7	(I-a)/(I-b)	9 / 1	シリカーアルミナ L A
	8	(I-a)/(I-b)	9 / 1	活性白土
	9	(I-a)/(I-b)	9 / 1	C a 型ベントナイト
	10	(I-a)/(I-b)	9 / 1	活性炭 A
	11	(I-a)/(I-b)	9 / 1	活性炭 B
	12	(I-a)/(I-b)	9 / 1	活性炭 C
	13	(I-a)/(I-b)	8 / 2	シリカーアルミナ H A
	14	(I-a)/(I-b)	7 / 3	シリカーアルミナ H A
	15	(I-c)	—	シリカーアルミナ H A

【0053】

注)

シリカーアルミナ H A, L A : 触媒化成工業社製

活性白土 : 水沢化学工業社製「ガレオンアース N S」

C a 型ベントナイト : クニミネ工業社製「K B」

活性炭 A : 日本ノリット社製「C A 1」

活性炭 B : 日本ノリット社製「S A P l u s」

活性炭 C : 日本ノリット社製「S - 5 1」

吸着剤の使用量 : ポリビニルエーテル系化合物に対し、実施例 5 は 1 重量%、そ

の他は3重量%である。

溶媒の使用量：ポリビニルエーテル系化合物に対し、実施例5は等重量、その他は2倍重量である。

【0054】

【表2】

第 1 表-2

		吸着条件		30℃における体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	
		溶媒	温度 (℃)	吸着処理前	吸着処理後
実 施 例	1	イソナン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$1.87 \times 10^{15}$
	2	イソナン	15	$1.30 \times 10^{13}$	$8.33 \times 10^{14}$
	3	ヘキサン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$5.83 \times 10^{14}$
	4	トルエン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$4.48 \times 10^{14}$
	5	トルエン	15	$1.10 \times 10^{12}$	$1.57 \times 10^{14}$
	6	無溶媒	50	$1.65 \times 10^{12}$	$3.33 \times 10^{14}$
	7	イソナン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$3.15 \times 10^{14}$
	8	イソナン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$2.46 \times 10^{14}$
	9	イソナン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$3.56 \times 10^{14}$
	10	イソナン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$2.40 \times 10^{14}$
	11	イソナン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$5.22 \times 10^{14}$
	12	イソナン	50	$3.26 \times 10^{13}$	$5.60 \times 10^{14}$
	13	イソナン	50	$1.32 \times 10^{13}$	$1.28 \times 10^{14}$
	14	イソナン	50	$5.60 \times 10^{14}$	$2.46 \times 10^{15}$
	15	イソナン	50	$2.50 \times 10^{12}$	$1.50 \times 10^{14}$

【0055】

#### 比較例1

実施例(1)と同様にして製造した構成単位(I-a)/(I-b)モル比が9/1の粗ポリビニルエーテル系化合物(30℃における体積固有抵抗 $1.65 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ )150gをヘキサン300gに溶解し、さらに3重量%水酸化ナトリウム水溶液150gを加え、激しく攪拌したのち、分液ロートにてヘキサ

ン層を分取した。このヘキサン層を純水100gで3回洗浄したのち、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。

このようにして処理されたポリビニルエーテル系化合物の30℃における体積固有抵抗は $1.80 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

#### 【0056】

##### 実施例16 (ポリプロピレングリコールの精製)

市販の粗ポリプロピレングリコール(重量平均分子量950、40℃における動粘度 $38.45 \text{ mm}^2/\text{秒}$ 、100℃における動粘度 $9.15 \text{ mm}^2/\text{秒}$ )の30℃における体積固有抵抗は $4.05 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この粗ポリプロピレングリコール150gをイソノナン300gに溶解し、攪拌しながらシリカアルミナHA(触媒化成工業社製)4.5gを加え、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌した。

次いで、メンブランフィルターを用いてシリカアルミナをろ過により除去したのち、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。このようにして得られた精製ポリプロピレングリコールの30℃における体積固有抵抗は $2.15 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

#### 【0057】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、潤滑油、特に冷凍機用潤滑油の成分として好適なポリビニルエーテル系化合物などの高純度含酸素化合物を吸着処理により効率よく製造することができる。

この方法により得られた高純度含酸素化合物を主成分とする潤滑油は、特に冷媒としてハイドロフルオロカーボンを用いる圧縮型冷凍機用として好適である。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 体積固有抵抗の高い高純度含酸素化合物を効率よく製造する方法、及び該高純度含酸素化合物を含有する潤滑油を提供すること。

【解決手段】 ポリビニルエーテル系化合物、ポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物、環状ポリエーテル系化合物及びカーボネート系化合物よりなる群から選ばれる含酸素化合物の製造方法において、粗ポリビニルエーテル系化合物、粗ポリアルキレングリコール系化合物、粗ポリオールエステル系化合物、粗環状ポリエーテル系化合物及び粗カーボネート系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の含酸素化合物を吸着剤で処理する工程を含むことを特徴とする高純度含酸素化合物の製造方法、およびこの方法で得られた高純度含酸素化合物を含有する潤滑油である。

【選択図】 なし

---

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏 名	出光興産株式会社



•  
•  
•

### 出願人履歷情報

識別番号

[0 0 0 1 6 2 6 0 7]

1. 變更年月日 1990年 8月 6日

**〔変更理由〕** 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

氏 名 協和油化株式会社